

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年11月15日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-348537

[ST.10/C]:

[JP 2000-348537]

出 願 人
Applicant(s):

日本アエロジル株式会社

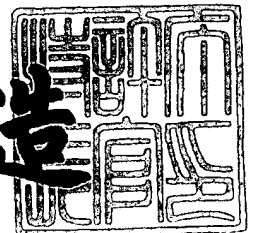
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2002年 5月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 MJP3415

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 33/18

【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその用途

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 室田 正道

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市三田町3番地 日本アエロジル株式会社
四日市工場内

【氏名】 城野 博州

【特許出願人】

【識別番号】 390018740

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

【氏名又は名称】 日本アエロジル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081086

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【代理人】

【識別番号】 100088719

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【連絡先】 03-3669-7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806009

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、次式 [I] で表される分散係数(z) が 40 以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y / 2X \quad \dots\dots [\text{I}]$$

(X はメジアン径、Y は累積 10% 到達粒径から累積 90% 到達粒径までの粒径範囲)

【請求項 2】 シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された請求項 1 の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項 3】 乾式法で表面処理された請求項 2 の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 5】 請求項 1、2 または 3 の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

【請求項 6】 請求項 1、2 または 3 の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式を用いた複写機、プリンター、ファクシミリ、製版システムなどに広く用いられる電子写真用のトナー外添剤ないしトナー内添剤、あるいは電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子に関する。より詳しく述べると、電子写真用トナーに外添して流動性の改善や帯電性の制御、あるいは耐熱性や長期保存性の改善、クリーニング特性の制御、キャリアや感光体表面に対する付着性の制御、現像剤劣化挙動の制御な

どの目的に用いられ、また電子写真用トナーに内添して耐久性改善の目的で用いられ、更には電気的あるいは機械的な負荷がかかる電子写真感光体の表面保護層に微細な凹凸を形成し、接触面積を減少させて耐久性を改善する目的で用いられる材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子に関する。

【0002】

【従来技術】

電子写真用トナーの外添剤や内添剤として、流動性の改善や帯電の制御などの目的で微細なシリカ粉末やチタニア等の粉末が従来から用いられている。一般にこれらの平均粒径は $0.005 \sim 0.040 \mu\text{m}$ 前後であり、摩擦帯電量の絶対値は何れも $15 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以下である。また、電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の材料には平均粒径 $0.005 \sim 0.150 \mu\text{m}$ のシリカ粉末が耐久性向上のために用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

近年、電子写真の高速化および高画像化に対応すべく、現像剤の帯電性の迅速な立ち上がりや、現像剤の劣化挙動を制御する必要性から、帯電性が高くてしかも粒径が大きく、シャープな粒度分布を持った非晶質球状シリカ微粒子が望まれている。ところが、従来の珪酸ナトリウムを原料として製造される湿式シリカやシリカゲルは Na_2O 等のアルカリ金属酸化物が不純物として混在するのを避けることができず、このため帯電量が低く、かつ帯電量の立ち上がりが遅いと云う欠点があり、耐久性にも問題があった。さらに電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末は粒度分布がブロードであり、しかも平均粒径がやや微細に過ぎる問題があった。

【0004】

本発明は、電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末におけるこのような問題を解決したものであって、従来用いられているシリカ粒子よりも平均粒径がやや大きく、シャープな粒度分布を有し、かつ摩擦帯電量が大きい非晶質微細シリカ粒子を提供するものである。

【0005】

【課題を解決する手段】

すなわち、本発明は以下の非晶質微細シリカ粒子に関する。

(1) 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ であり、次式[I]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y / 2X \quad \cdots \cdots [\text{I}]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

(2) シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された上記(1)の非晶質微細シリカ粒子。

(3) 乾式法で表面処理された上記(2)の非晶質微細シリカ粒子。

【0006】

さらに本発明は上記非晶質微細シリカ粒子を用いた以下の用途に関する。

(4) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電子写真用現像剤。

(5) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

(6) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

本発明のシリカ粒子は、珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ であり、次式[I]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上のものである。

$$z = Y / 2X \quad \cdots \cdots [\text{I}]$$

ここで、Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲である。式[I]から明らかなように、分散係数(z)は上記シリカ粒子のメジアン径を中心とする分布状態を示し、この値が小さいものほどメジアン径付近に粒度分布が集中している。なお、累積10%未満の粒径範囲、および累積90%を上回る粒径範囲は何れも分布の誤差が大きくなるので、累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲Yを基準とする。

【0008】

なお、本発明のシリカ粒子に類似する既存のシリカ粒子の分散係数(z)は概ね43%以上であり本発明よりも分布が広い。一方、本発明の微細シリカ粒子は分散係数(z)が40以下であり、従って、粒径がメジアン径付近に集中しており、従来品よりも格段に均一な粒度を有し、容易に単分散可能な粒子である。また、後述の火炎加水分解法によって得られる本発明の非晶質シリカ粒子は高純度である。従って、電子写真用トナーの外添剤や内添剤として好適である。さらに、電子写真用現像剤の材料、感光体表面保護層の材料、電荷輸送層の材料などとして好適である。

【0009】

本発明の非晶質シリカ粒子は、以上の平均粒径と比表面積および分散係数を有するので、鉄粉等に対する接触性に優れており、BET比表面積に対する摩擦帯電量として絶対値 $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上の大きな摩擦帯電量を有することができる。なお、従来はシリカ粒子の重量に対する摩擦帯電量を指標としているものが多いが、重量に対する摩擦帯電量では凝集粉の場合、これが分散すると摩擦帯電量が大きく変化し、正確な帯電状態を把握し難いと云う問題がある。帯電量は粉末の分散性に大きな影響を与え、また電子写真用現像剤の材料として用いた場合に迅速な帯電の立ち上がりに直結する。本発明の非晶質シリカ粒子はBET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であるので電子写真用のトナーに添加したときに分散性が良く、また、迅速な帯電の立ち上がり性を有する現像剤を得ることができる。

【0010】

本発明の上記非晶質シリカ粒子は、ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水

分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上、火炎中のシリカ濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させることによって製造することができる。

【0011】

可燃性ガスおよび支燃性ガスにより火炎を形成し、火炎温度をシリカの融点(1730°C)以上に高め、これに原料ガスを導入して非晶質シリカ粒子を生成させる。原料ガスとしては四塩化珪素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等を用いることができ、可燃性ガスとしては水素や水素含有ガス、水素生成ガスを使用することができる。支燃性ガスとしては酸素や酸素含有ガスを使用することができる。火炎温度がシリカの融点より低いと目的とする粒径のシリカ粒子を得るのが難しい。

【0012】

原料ガスの供給量等を制御して火炎中のシリカの濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上、好ましくは $0.25 \sim 1.0 \text{ kg/Nm}^3$ 程度に調整する。シリカ濃度が 0.25 kg/Nm^3 より低いと十分に粒子が成長せず、所望の粒径のものが得られない。一方、シリカ濃度が 1.0 kg/Nm^3 を上回るとバーナにシリカが付着しやすくなり、また粒径の制御も難しい。

【0013】

生成したシリカ粒子を火炎中(シリカの融点以上の高温下)に短時間滞留させることによってシリカ粒子を成長させ、その粒径を制御する。滞留時間は $0.02 \sim 0.30$ 秒が適当である。滞留時間が 0.02 秒未満では粒子の成長が十分ではない。また、滞留時間が 0.30 秒より長いと生成したシリカ粒子どうしの融着が生じ、さらに反応容器内壁に対するシリカの付着も顕著になるので好ましくない。この滞留時間を確保するため、燃焼バーナの外周部で可燃性ガスを燃焼させることによって輻射で失われる熱量を補うと良い。

【0014】

なお、原料ガス、可燃性ガスおよび支燃性ガスに希釈用ガス(空気や窒素ガスなど)を導入して燃焼温度およびガス流速を調整することにより、シリカ粒子の

粒径を制御することができる。希釈用ガスの供給量を増加して火炎温度を下げると共にガス流速を高めると、シリカの滞留時間が減少し、粒子の成長が制限されるので比較的粒径が小さく、従って、比表面積の大きなシリカ粒子となる。

【0015】

上記製造方法において、シリカ粒子の比表面積(S)とメジアン径(r)は、それぞれ火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対して、下記[II] [III]式で表される対数曲線に示す関係を有することが見出される。従って、このシリカ濃度(v)と滞留時間(t)を因子としてシリカ粒子の比表面積(S)やメジアン径(r)を制御することができる。すなわち、目的の比表面積やメジアン径に応じて火炎中のシリカ濃度や滞留時間を制御する。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [\text{II}]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [\text{III}]$$

【0016】

上記非晶質シリカ粒子はシランカップリング剤あるいはオルガノポリシロキサンを用いて表面処理することにより摩擦帯電性を安定化することができる。具体的には、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシランカップリング剤、あるいは、オルガノポリシロキサン、またはオルガノポリシロキサンを含む変性シリコーンオイル等、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、フェニルシリコーンオイルや非反応性シリコーンオイル、反応性シリコーンオイルを用いることができる。

【0017】

表面処理方法や条件は限定されない。通常の表面処理方法を用いることができる。例えば、シランカップリング剤やオルガノポリシロキサンの所定量を必要に応じて溶剤と共に金属酸化物粉末に滴下ないし噴霧して十分に分散させた後、50℃以上、好ましくは100℃以上、特に好ましくは100～400℃の加熱温度で、0.1～5時間、好ましくは1～2時間かけて攪拌し、その後、冷却する乾式処理によって均一に表面処理されたシリカ粒子を得ることができる。

【0018】

本発明の非晶質シリカ粒子は以上のような粒度特性(平均粒径、分散係数など)および摩擦帯電特性を有するので、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

【0019】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に示す。

〔実施例1〕

図1に示すように、原料の珪素化合物を気化して供給するための蒸発器1、原料の珪素化合物ガスを供給する供給管2、可燃性ガスを供給する供給管3、支燃性ガスを供給する供給管4、これらの供給管2～4に接続したバーナー5、火炎加水分解反応を行う反応器6、反応容器6の下流に連結された冷却管7、製造されたシリカ粉末を回収する回収装置8、さらに下流に排ガス処理装置9、排風機10からなる製造装置を用い、以下のようにして非晶質微細シリカ粒子を製造した。なお、反応容器6の内壁は1000℃以上の高温に耐えるようにアルミナ煉瓦で内張りして用いた。

製造工程

支燃性ガス供給管を開いて酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナー(図示省略)に点火した後、可燃性ガス供給管を開いて水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに四塩化珪素を蒸発器1にてガス化して供給し、表2に示す条件下で火炎加水分解反応を行わせ、生成したシリカ粉末を回収装置8のバグフィルターで回収した。粉末回収後の排ガスは排ガス処理装置9で処理し、排風機10を通じて排気した。原料の四塩化珪素ガス量、水素ガスおよび酸素ガスの量、火炎中のシリカ濃度と滞留時間、生成したシリカ粒子の粒度および分布係数を表1に示した。また、これらのシリカ粒子について、シリカ濃度0.2重量%で鉄粉キャリアに5分間分散させた後に摩擦帯電量を測定した〔1kgf/cm²、1分間窒素ブロー後に東芝が加社製TB-200で測定した絶対値〕。この値を表1に示した。なお、既存品のシリカ粒子の値を対比して示した。また、実施例No.1～No.6、および既存品の粒度分布を図2に示した。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

No.	1	2	3	4	5	6	既存品
<u>製造条件</u>							
四塩化珪素(kg/hr)	200	125	100	100	150	150	
水素ガス(Nm ³ /hr)	60	50	60	60	60	45	
酸素ガス(Nm ³ /hr)	60	28	33	33	33	25	
シリカ濃度(kg/Nm ³)	0.50	0.53	0.41	0.41	0.53	0.63	
滞留時間(sec)	0.012	0.030	0.042	0.078	0.071	0.083	
<u>生成したシリカ粒子</u>							
比表面積(m ² /g)	30.0	19.1	17.7	15.3	13.2	10.7	5.5
メジアン径(μm)	0.195	0.220	0.240	0.299	0.348	0.370	0.65
10%到達粒径(μm)	0.116	0.126	0.132	0.182	0.227	0.244	0.988
90%到達粒径(μm)	0.250	0.280	0.285	0.386	0.454	0.498	0.389
Y : 粒径範囲(μm)	0.134	0.154	0.153	0.204	0.227	0.254	0.599
z : Y/2X(%)	34.4	35.0	31.9	34.1	32.6	34.3	46.1
摩擦帯電量 [μC/m ²]	20.5	21.0	22.5	27.0	30.0	32.0	15.0

(注) 10%到達粒径および90%到達粒径は何れも累積到達粒径、Xはメジアン径
Yは累積 10%到達粒径(A)から累積 90%到達粒径(B)までの粒径範囲 : Y=B-A
zは分散係数、シリカ濃度は火炎中の濃度、摩擦帯電量は絶対値

【 0 0 2 1 】

表 1 および図 2 に示すように、No. 1 ~ 6 のシリカ粒子は比表面積 10.7 ~ 30.0 m²/g、平均粒径(メジアン径) 0.195 ~ 0.37 μm、分布係数 31 ~ 35 %、キャリアとの摩擦帯電量の絶対値 20.5 ~ 32.0 であり、何れも本発明の範囲に含まれる。一方、既存品のシリカ粒子は比表面積とメジアン径が本発明の範囲に含まれるものの分散係数は本発明のシリカ粒子よりも大きく、粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子より大きい。また摩擦帯電量の絶対値も小さい。

【 0 0 2 2 】

No. 1 ~ 6 のシリカ粒子について、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対する比表面積(S)とメジアン径(r)の関係を図 3 および図 4 に示した。この結果から、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積は比表面積(S)とメジ

アン径(r)に対して次式 [II] [III] の関係にあることが見出された。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [\text{II}]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [\text{III}]$$

【0023】

〔実施例2〕

表1のNo.1のシリカ微粉末100重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、オルガノポリシロキサン5重量部を滴下し、300℃で1時間加熱攪拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例1と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帯電量の絶対値を測定したところ $25.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ であった。また、透過率法による疎水率は95%、BET比表面積は $20 \text{m}^2/\text{g}$ であり、カーボン量は1.5重量%であった。

このシリカ微粉末と市販のシリカ粉末〔日本アイソール社製品RX200〕を負帯電性 $7 \mu\text{m}$ トナー〔東芝ケミカル社製品K-30〕に各々0.5%添加して攪拌混合し、トナー組成物を調製した、この流動性を測定したところ45 μ スクリーンの通過率が83%であり、優れた流動性を有していた。

さらに、このトナー組成物(4重量%)とフェライトキャリア(96重量%、FS-02)とを1分間摩擦帯電させたもの、120分間摩擦帯電させたものについて、ブローオフ帯電量測定装置(東芝ケミカル社製品TB-220)を用い、摩擦帯電量をおのこの測定してその比を求めたところ、帯電量の比は1.1であり、摩擦時間の相違による帯電量の変動は少ないことが確認された。

次に、上記トナー組成物を用い市販の複写機によって5万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表層をマイクロスコープ(キエンス社製品、VH-6000)で観察したが、損傷は特に見当たらず良好であった。

【0024】

〔実施例3〕

表1のNo.6のシリカ微粉末100重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)5重量部を滴下し、200℃で3時間加熱攪拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例

1と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帯電量の絶対値を測定したところ47.6 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ であった。また透過率法による疎水率は98%、BET比表面積は8 m^2/g であり、カーボン量は0.15重量%であった。このシリカ微粒子を用い実施例2と同様にしてトナー組成物を調製した。このトナー組成物の45 μ スクリーンの通過率は90%であり、良好な流動性を示した。また、このトナー組成物について実施例2と同様にして1分間摩擦帯電させたものと120分間摩擦帯電させたものとの帯電量の比を測定したところ、この帯電量の比は1.2であり、摩擦時間の相違による帯電量の変動は少ないことが確認された。さらに、このトナー組成物を用い実施例2と同様にして5万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表層に損傷は特に見当たらず良好であった。

【0025】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7 μm および比表面積が5~30 m^2/g であって、分散係数(z)40%以下のシャープな粒度分布を有するシリカ微粒子を得ることができる。このシリカ微粒子は真球に近い粒子形状を有し、しかも粒径が格段に均一である。従って、摩擦帯電を生じ易く、強帯電性が得られる。また、シリカ粒子が高純度であること、および粒子表面に細孔が殆どないので水分の吸着が極めて少なく、帯電の立ち上がりが迅速であり、その帯電性を長時間維持することができる。さらに、粒径が大きいために長期間の分散でもトナー内部に埋没せず、感光体表面の保護層と紙との接点改善など、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法を実施する製造装置の構成図

【図2】 本発明のシリカ微粒子と既存品の粒度分布を示すグラフ

【図3】 本発明に係るシリカ粒子の比表面積の関係式を示すグラフ

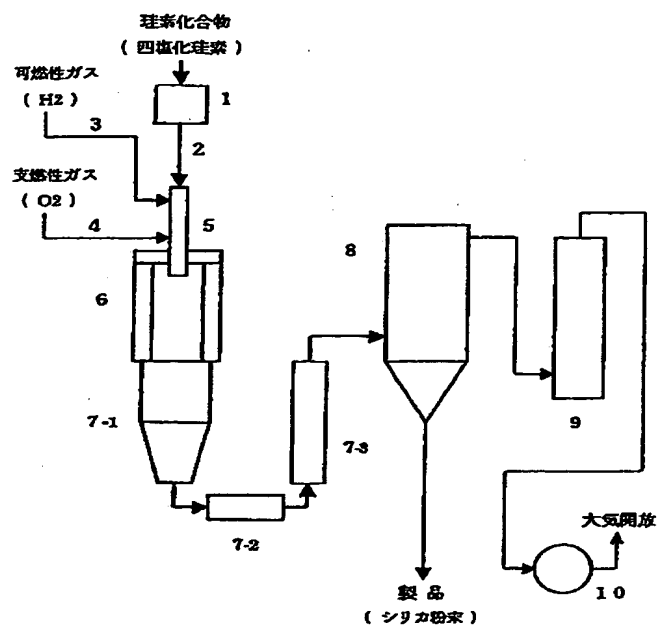
【図4】 本発明に係るシリカ粒子のメジアン径の関係式を示すグラフ

【符号の説明】

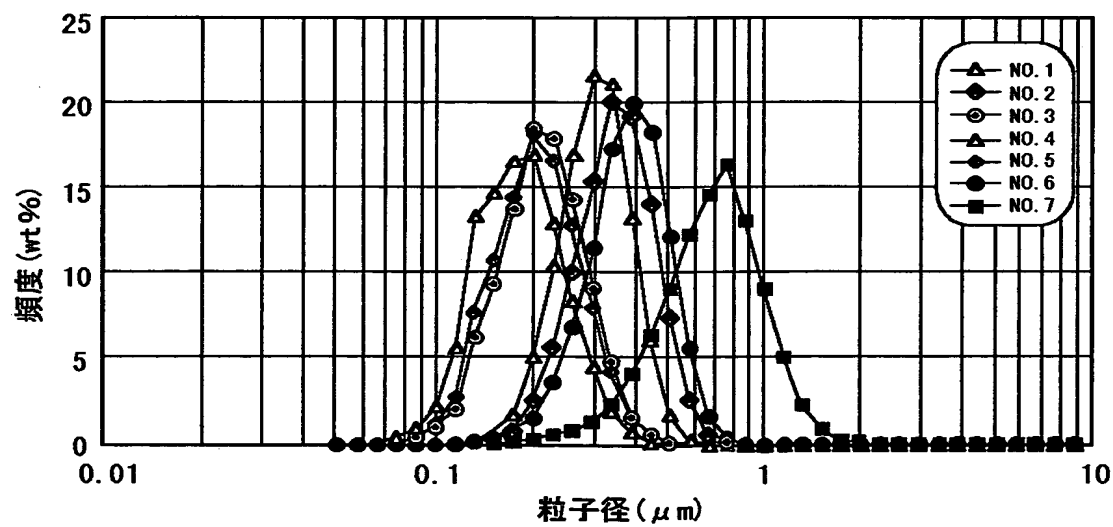
1 - 蒸発器、2 - 原料ガスの供給管 2、3 - 可燃性ガスの供給管、4 - 可燃性ガスの供給管、5 - 燃焼バーナー、6 - 反応容器、7 - 冷却管、8 - 回収装置、9 - 排ガス処理装置 9、10 - 排風機。

【書類名】 図面

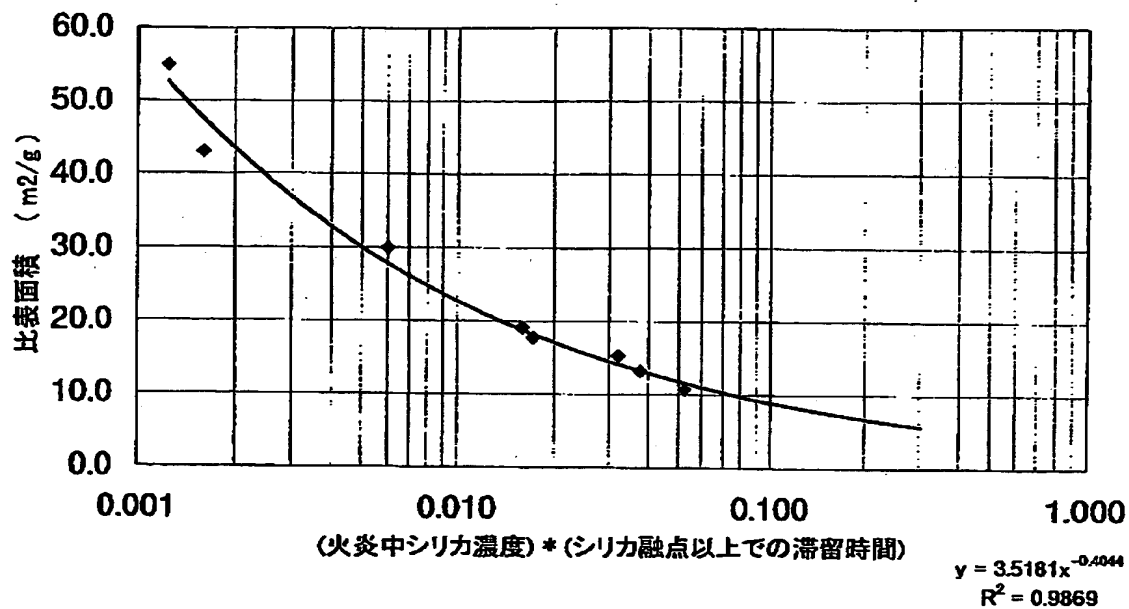
【図1】



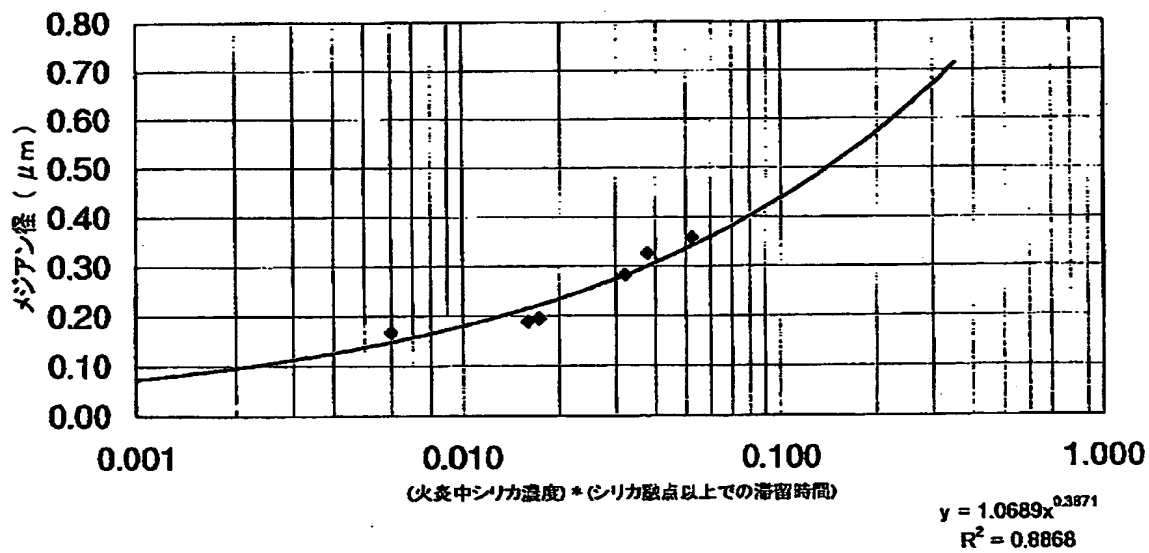
【図2】



【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性に優れ、安定で高い摩擦帯電性を有する非晶質微細シリカ粒子を提供する。

【解決手段】 珪素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-348537
受付番号	50001475862
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7069
作成日	平成 12 年 11 月 20 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	390018740
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿 2 丁目 3 番 1 号
【氏名又は名称】	日本アエロジル株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100088719
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	千葉 博史

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390018740]

1. 変更年月日 1995年 8月 1日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

氏 名 日本アエロジル株式会社



CERTIFICATE OF TRANSLATION

Noribumi Kikuchi , a translator, residing at Riverside Yamashita
503, 2-785-1 Amanuma-cho, Ohmiya-ku, Saitama-Shi, Saitama, 330-0834,
Japan

hereby states:

- (1) that I know well both the Japanese and English languages;
- (2) that I translated the attached document identified as corresponding to Japanese Application No.[JP2000-348537] filed in Japan on [November 15, 2000] from Japanese to English;
- (3) that the attached English translation is a true and correct translation of Japanese Application No.[JP2000-348537], to the best of my knowledge and belief; and
- (4) that all statements made of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true and further, that these statements are made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. §1001, and that such false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Date: April 11, 2005 By: Noribumi Kikuchi

Toku 2000-348537

Japan Patent Office

There is certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application	2000 year 11 month 15 day
Application Number	Patent Application 2000-348537
[ST.10/C]:	[JP2000-348537]
Applicant(s)	NIPPON AEROSIL CO., LTD.

2002 year 5 month 28 day

Commissioner,

Japan Patent Office

OIKAWA Kouzou

Certificate Number

Certificate Toku 2002-3039791

[Document Name] Patent Application

[Reference Number] MJP3415

[File Date] Heisei 12 year 11 month 15 day

[Address] Commissioner, Japan Patent Office
Oikawa Kouzou

[IPC] C01B 33/18

[Title of the Invention] Amorphous Fine Silica Particle and Application
thereof

[Inventor]

[Resident or Address] NIPPON AEROSIL CO., LTD.... Yokkaichi
Factory

3-banchi, Mita-cho, Yokkaichi-shi, Mie-ken

[Name] MUROTA Masamichi

[Inventor]

[Resident or Address] NIPPON AEROSIL CO., LTD.... Yokkaichi
Factory

3-banchi, Mita-cho, Yokkaichi-shi, Mie-ken

[Name] SHIRONO Hirokuni

[Applicant]

[Identification Number] 390018740

[Resident or Address] 2-3-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Yokyo

[Name or Title] NIPPON AEROSIL CO., LTD....

[Agent]

[Identification Number] 100081086

[Attorney]

Certificate Number

Certificate Toku 2002-3039791

[[Name or Title] OHIE Kunihisa

[Agent]

[Identification Number] 100088719

[Attorney]

[Name or Title] CHIBA Hiroshi

[Where to make contact] 03-3669-7714

[Identification Charge]

[Number of Deposit Resister] 043731

[Amount of Payment] 21,000 yen

[List of Documents Attached]

[Name of Document] Specification 1

[Name of Document] Drawings 1

[Name of Document] Abstract 1

[Number of General Power Attorney] 9806009

[Necessity of Proof] Need

[Name of Document] Specification

[Title of the Invention] Amorphous Fine Silica Particle and Application thereof

[What is claimed is]

[Claim 1] An amorphous fine silica particle produced by the flame hydrolysis of a silicon compound,

wherein an average particle diameter (median diameter) is 0.1 to 0.7 μm , a BET specific surface area is 5 to 30 m^2/g , dispersion coefficient (z) shown in the following formula [I] is less than 40, and an absolute value of triboelectrostatic charge to the BET specific surface area is more than 20 $\mu\text{C}/\text{m}^2$:

$$z = Y/2X \cdots \cdots [\text{I}]$$

where X is a median diameter, Y is a particle size range, which is from 10% to 90% of an accumulative particle size.

[Claim 2] The amorphous fine silica particle according to claim 1, wherein said silica particle is surface-treated with a silane coupling agent and/or organo-polysiloxane.

[Claim 3] The amorphous fine silica particle according to claim 2, wherein said silica particle is surface-treated by a dry method.

[Claim 4] A development agent for an electronic photograph, wherein the amorphous fine silica particle according to claim 1, 2 or 3 is used.

[Claim 5] A surface protection layer material of a photo conductor, wherein the amorphous fine silica particle according to claim 1, 2 or 3 is

used.

[Claim 6] A material of electric charge transportation layer, wherein the amorphous fine silica particle according to claim 1, 2 or 3 is used.

[Background of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to an amorphous spherical fine silica particle. This fine silica particle is suitable as a toner outer or inner additional agent for an electronic photograph, or a material of a surface protection layer or an electric charge transportation layer of a photoconductor for an electronic photograph. The toner outer or inner additional agent is widely used in a copying machine, a printer, a facsimile, a plate making system or the like, which are driven by an electronic photograph method. More particularly, the present invention relates to the suitable amorphous spherical fine silica particle as a material, and this material is used for improving fluidity and controlling electrostatic charge, improving heat resistance and long-term preservation, controlling a cleaning characteristic, controlling adhesibility with respect to the surface of a carrier or the photoconductor, and controlling degradation of a development agent, by adding the outside of the toner for electronic photograph. Further, the material is used for improving durability by adding it to the inside of the toner for the electronic photograph, and is for improving the durability by forming fine irregularities on the surface protection layer of the photo

conductor of the electronic photograph to decrease a contact area. The surface protection layer of the photo conductor for the electronic photograph is applied by the electric or mechanical load.

[0002]

[Description of the Conventional Art]

As the outer or inner additional agent of the toner for the electronic photograph, a fine silica powder or a fine powder of titania or the like has been conventionally used for improving the fluidity and controlling the electrostatic charge. The average particle diameter of these powders is generally about 0.005 to 0.0040 μm , and both absolute values of the triboelectrostatic charge of these powders are generally 15 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ or less. Further, the silica powder having 0.005 to 0.150 μm of the average particle diameter has been used in the materials of surface protection layer or the electric charge transportation layer of the photo conductor of the electronic photograph, and this powder is used for improving the durability.

[0003]

[Problems to be solved]

In recent years, in order to correspond to high speed and a clear picture of the electronic photograph, the amorphous spherical silica particle having high electrostatic charge, a large particle diameter and a sharp particle size distribution is required since it is necessary to quickly standup the electrostatic charge of a development agent and control the degradation of the development agent. However, as for the conventional wet-type silica

and silica gel made using sodium silicate as a raw material, since it is difficult to avoid that an alkaline metal oxide such as Na_2O or the like is intermixed as an impurity, these silica and silica gel has the problems that the electrostatic charge is low and a standup of the electrostatic charge is slow, and also has a problem in the durability. Further, the conventional silica powder used as an additive of the material of the electronic photograph has the problems that the particle size distribution is broad and the average particle diameter is a little too small.

[0004]

The present invention solves above-mentioned problems in the conventional silica powder used as the additive of the material of the electronic photograph, and provides the amorphous fine silica particle having a little larger average particle diameter than that of the conventional silica particle, the sharp particle size distribution, and the large triboelectrostatic charge.

[0005]

[Means to be solved]

That is, the present invention relates to the following amorphous fine silica particles.

(1) An amorphous fine silica particle produced by the flame hydrolysis of a silicon compound, wherein an average particle diameter (median diameter) is 0.1 to 0.7 μm , a BET specific surface area is 5 to 30 m^2/g , dispersion coefficient (z) shown in the following formula [I] is 40 or less, and an absolute value of triboelectrostatic charge to the BET specific surface area is 20 $\mu\text{C}/\text{m}^2$

or more:

$$z = Y/2X \cdots \cdots [I]$$

where X is a median diameter, Y is a particle size range, which is from 10% to 90% of an accumulative particle size.

(2) The amorphous fine silica particle according to above (1), wherein the silica particle is surface-treated with a silane coupling agent and/or organo-polysiloxane.

(3) The amorphous fine silica particle according to above (2), wherein the silica particle is surface-treated by a dry method.

[0006]

Furthermore, the present invention relates to the following applications using the above amorphous fine silica particle.

(4) A development agent for an electronic photograph, wherein the amorphous fine silica particle according to above (1), (2) or (3) is used.

(5) A surface protection layer material of a photo conductor, wherein the amorphous fine silica particle according to above (1), (2) or (3) is used.

(6) A material of electric charge transportation layer, wherein the amorphous fine silica particle according to above (1), (2) or (3) is used.

[0007]

[Detailed Description of Preferred Embodiment]

Hereinafter, the present invention is concretely explained based on the preferred embodiment.

The silica particle of the present invention is the amorphous silica particle produced by the flame hydrolysis of the silicon compound. In this

amorphous silica particle, the average particle diameter (median diameter) is 0.1 to 0.7 μm , the BET specific surface area is 5 to 30 m^2/g , the dispersion coefficient (z) shown in the following formula [I] is 40 or less, and the absolute value of the triboelectrostatic charge to the BET specific surface area is 20 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ or more.

$$z = Y/2X \cdots \cdots [I]$$

Where, X is the median diameter, Y is the particle size range, which is from 10% to 90% of the accumulative particle size. Clearly from the formula [1], the dispersion coefficient (z) shows a distribution state centering on the median diameter of the silica particle, and when the particle has the smaller value of this coefficient, the particle has the particle size distribution concentrating near the median diameter. In addition, as for each particle diameter range being less 10% and more than 90% of the accumulative particle size, the distribution error becomes large, so that it is based on the particle diameter range Y in which the accumulative particle diameter is from 10% to 90%.

[0008]

In addition, the dispersion coefficient (z) of the conventional silica particle, which is similar to the silica particle of the present invention, is 43% or more, and it is larger than that of the present invention. On the other hand, as for the fine silica particle of the present invention, the dispersion coefficient (z) is 40 or less, and therefore, the particle diameter is concentrated near the median diameter, and the particle size is much more uniform than that of the conventional particle, and the isodispersion is easily possible. Further, the amorphous silica particle produced by the following

flame hydrolyzing method has high purity. Therefore, this particle is suitable as the outer or inner additional agent of the toner for the electronic photograph. Furthermore, this particle is also suitable as the material of the development agent for the electronic photograph, the material of the surface protection layer of the photo conductor, and the material of the electric charge transportation layer.

[0009]

The amorphous silica particle of the present invention has the above-mentioned average particle diameter, specific surface area and dispersion coefficient. Thus, this particle is excellent in contact property with respect to an iron powder or the like, and can have the large triboelectrostatic charge, in which the absolute value is $20\mu\text{C}/\text{m}^2$ or more as the triboelectrostatic charge with respect to the BET specific surface area. In addition, the triboelectrostatic charge with respect to the weight of the silica particle has been generally made into the index in many cases. However, in the triboelectrostatic charge with respect to the weight, when the agglomerated powder is used for dispersion, there is a problem that the triboelectrostatic charge is remarkably changed, so that it is hard to understand the exact electrostatic charge state. The dispersibility of the powder is remarkably influenced on the electrostatic charge, and when the powder is used as the material of the development agent for the electronic photograph, such influence is linked with the quick standup of the electrostatic charge. As for the amorphous silica particle of the present invention, since the absolute value of the triboelectrostatic charge with respect to the BET specific surface area is $20\mu\text{C}/\text{m}^2$ or more, the

dispersibility is excellent when the particle is added to the toner for the electronic photograph. Further, the development agent having the quick standup of the electrostatic charge can be obtained.

[0010]

In the process for producing the amorphous silica particle by inducing a gaseous silicon compound into the flame and hydrolyzing it, the amorphous silica particle of the present invention can be produced, setting the flame temperature to the melting point or more of the silica, setting the silica concentration in the flame to 0.25 kg/Nm³ or more, and staying the generated silica for a short time at the high temperature being the melting point or more of the silica.

[0011]

The amorphous silica particle is generated, forming the flame by a combustible gas and a combustion supporting gas, increasing the flame temperature to the melting point or more of the silica (1730°C), and inducing the raw material gas into the flame. As the raw material gas, silicon tetrachloride, trichlorosilane, dichlorosilane, methyltrichlorosilane or the like can be used. As the combustible gas, hydrogen, hydrogen-containing gas or hydrogen-generating gas can be used. As the combustion supporting gas, oxygen or oxygen-containing gas can be used. If the flame temperature is less than the melting point of the silica, it is hard to obtain the silica particle having the objective particle diameter.

[0012]

The silica concentration in the flame is adjusted to be 0.25 kg/Nm³ or more, preferably about 0.25 to 1.0 kg/Nm³, by controlling the feeding amount

of the raw material gas or the like. If the silica concentration is less than 0.25 kg/Nm³, the particle cannot be fully grown, so that the desired particle diameter cannot be obtained. On the other hand, the silica concentration is more than 1.0 kg/Nm³, the silica is easily adhered to the burner, and it is difficult to control the particle diameter.

[0013]

The silica particle is grown and the particle diameter of its particle is controlled by staying the generated silica particle in the flame for the short time (at the high temperature being the melting point or more of the silica). The staying time is 0.02 to 0.30 seconds suitably. If the staying time is shorter than 0.02 seconds, the particle cannot be fully grown. Further, if the staying time is longer than 0.30 seconds, the generated particles are fused each other, and the silica is remarkably adhered to the inside wall of the reaction container, so that it is not preferable. In order to keep the staying time, the combustible gas may be combusted at the periphery part of the combustion burner to compensate the heat quantity lost by radiation.

[0014]

In addition, the particle diameter of the silica particle can be controlled, by inducing a dilution gas (air, nitrogen gas or the like) into the raw material gas, the combustible gas and the combustion supporting gas and adjusting the combustion temperature and gas flowing rate. When the feeding amount of the dilution gas is increased, the flame temperature is lowered and the gas flowing rate is increased, the staying time of the silica is decreased, and the growing of the particle is controlled. Thus, the silica particle having the comparatively small particle diameter and the large

specific surface area, can be made.

[0015]

In the above-mentioned production process, it is found out that the specific surface area (S) and the median diameter of the silica particle (r) have the relation shown in the logarithm curve expressed by the following formulas [II] and [III], with respect to the product of the silica concentration in the flame (v) and the staying time (t). Therefore, the specific surface area (S) and the median diameter of the silica particle (r) can be controlled using the silica concentration (v) and the staying time (t). That is, the silica concentration and the staying time in the flame are controlled according to the objective specific surface area and the median diameter.

$$S = 3.52(v \cdot t)^{-0.4} \quad \cdots \cdots [II]$$

$$r = 1.07(v \cdot t)^{-0.4} \quad \cdots \cdots [III]$$

[0016]

As for the amorphous silica particle, the triboelectrostatic charge can be stabilized by surface-treating with the silane coupling agent or organopolysiloxane. More particularly, the followings can be used, that is, the silane coupling agent, such as trimethylchlorosilane, dimethyldichlorosilane, methyltrichlorosilane, trimethylalkoxysilane, dimethylalkoxysilane, methyltrialkoxysilane, hexamethyldisilazane or the like, the organopolysiloxane, a denatured silicone oil containing the organopolysiloxane, such as dimethyl silicone oil, methylhydrogen silicone oil, phenyl silicone oil, non reactive silicone oil or reactive silicone oil, or the like.

[0017]

The processes and conditions of the surface treatment are not limited. The conventional surface treatment process can be used. The silica particle surface-treated uniformly can be obtained by a dry process, for example, the process comprising, dropping or spraying the predetermined amount of the silane coupling agent or the organopolysiloxane to the metal oxide powder with the solvent if necessary, dispersing it fully, stirring the dispersed powder at the heating temperature for 0.1 to 5 hours, preferably 1 to 2 hours, and cooling. The heating temperature is 100°C or more, most preferably 100 to 400°C.

[0018]

The amorphous silica particle of the present invention has the above-mentioned particle diameter characteristic (the average particle diameter, the dispersion coefficient or the like) and the triboelectrostatic charge, so that, it is suitable as the raw material of the development agent for the electronic photograph or the surface protection layer or the electric charge transportation layer of the photo conductor.

[0019]

[Examples]

Hereinafter, the present invention is concretely explained with examples.

[Example 1]

As shown in Figure 1, the amorphous silica particle was produced as follows using a producing device, and this device comprised an evaporator 1 for evaporating and feeding the silicon compound as the raw material, a feed pipe 2 for feeding the silicon compound gas as the raw material, a feed pipe 3

for feeding the combustible gas, a feed pipe 4 for feeding the combustion supporting gas, a burner 5 connected with these pipes 2-4, a reaction container 6 carrying out the flame hydrolysis reaction, a cooling pipe 7 combined with the down stream of the reaction container 6, a recovery device 8 for recovering the produced silica particle, an exhaust gas treatment device 9 at the more down stream, and an exhaust fan 10. In addition, the inner wall of the reaction container 6 was lined with alumina bricks to be used so as to be resisted at the high temperature being 1000°C or more.

Production Process

The silica particle was obtained, opening the feed pipe pf the combustion supporting gas, feeding oxygen gas to the burner, firing the ignition burner (the illustration was omitted), opening the feed pipe of the combustible gas, feeding hydrogen gas to the burner to form the flame, feeding silicon tetrachloride gasified by the evaporator 1 to the flame, carrying out the flame hydrolysis reaction under the conditions shown in Table 2, and recovering the generated silica powder by the recovery device 8. The exhaust gas after recovering the powder was treated by the exhaust gas treatment device 9, and was exhausted through the exhaust fan 10. The amount of silicon tetrachloride gas as the raw material, the amounts of hydrogen and oxygen, the silica concentration, the staying time in the flame, the particle diameter and the dispersion coefficient of the generated silica particle were shown in Table 1. Further, as for these silica particles, after dispersing in an iron powder carrier with the silica concentration of 0.2 wt.% for 5 minutes, the triboelectrostatic charge was measured (the absolute value measured by TB-200 made by Toshiba Chemical Corporation after blowing

with nitrogen of 1 kgf/cm² for 1 minute). These values were shown in Table 1. In addition, the value of the conventional silica particle was shown comparatively. Further, the particle size distributions of Examples No.1-6 and the conventional silica particle were shown in Table 2.

[0020]

[Table 1]

No.	1	2	3	4	5	6	Conventional Particle
<u>Production Conditions</u>							
Silicon Tetrachloride (kg/hr)	200	125	100	100	150	150	
Hydrogen (Nm ³ /hr)	60	50	60	60	60	45	
Oxygen (Nm ³ /hr)	60	28	33	33	33	25	
Silica Concentration (kg/Nm ³)	0.50	0.53	0.41	0.41	0.53	0.63	
Staying Time (sec)	0.012	0.030	0.042	0.078	0.071	0.083	
<u>Generated Silica Particle</u>							
Specific Surface Area (m ² /g)	30.0	19.1	17.7	15.3	13.2	10.7	5.5
Median Diameter (μm)	0.195	0.220	0.240	0.299	0.348	0.370	0.65
10% Reached Particle Diameter (μm)	0.116	0.126	0.132	0.182	0.227	0.244	0.988
90% Reached Particle Diameter (μm)	0.250	0.280	0.285	0.386	0.454	0.498	0.389
Y : Particle Diameter Range (μm)	0.134	0.154	0.153	0.204	0.227	0.254	0.599
z : Y/2X (%)	34.4	35.0	31.9	34.1	32.6	34.3	46.1
Triboelectrostatic Charge (μC/m ²)	20.5	21.0	22.5	27.0	32.0	32.0	15.0

(Note) Both of 10% Reached Particle Diameter and 90% Reached Particle Diameter is accumulative reached particle diameters. X is a median diameter. Y is a particle diameter range, which is from 10% to 90% of accumulative reached particle diameter, i.e. Y=B-A. z is a dispersion coefficient. Silica Concentration is a concentration in flame. Triboelectrostatic Charge is an absolute value.

[0021]

As shown in Table 1 and Figure 2, as for the silica particles of No. 1-6, the specific surface area was 10.7 to 30.0 m²/g, the average particle diameter (the median diameter) was 0.195 to 0.37 μm, the dispersion coefficient was

31 to 35%, and the absolute value of the triboelectrostatic charge with the carrier was 20.5 to 32.0. All of these values were within the range of the present invention. On the other hand, as for the conventional silica particle, although the specific surface area and the median diameter were within the range of the present invention, the dispersion coefficient was larger than that of the present invention, and the peak of the particle size distribution was larger than that of the silica particle of the present invention. Further, the absolute value of the triboelectrostatic charge was also small.

[0022]

As for the silica particles of No. 1-6, the relationships of the specific surface area (S) and the median diameter (r) with respect to the product of the silica concentration in the flame (v) and the staying time (t) were shown in Figures 3 and 4. From these results, it was found out that the product of the silica concentration in the flame (v) and the staying time (t) had relationship shown in the following formulas [II] and [III] with respect to the specific surface area (S) and the median diameter (r).

$$S = 3.52(v \cdot t)^{0.4} \quad \cdots \cdots [II]$$

$$r = 1.07(v \cdot t)^{0.4} \quad \cdots \cdots [III]$$

[0023]

[Example 2]

The silica powder was prepared, using 100 weights part of the silica fine powders of No.6 in Table 1, taking into a mixer, dropping 5 weights part of the organopolysiloxane while stirring under nitrogen atmosphere, stirring it at 300°C for 1 hour, and cooling. As for this silica powder, when the absolute value of the triboelectrostatic charge with the iron powder carrier

was measured like Example 1, it was $25.2 \mu\text{c}/\text{m}^2$. Further, hydrophobic ratio by a permeability method was 95%, the BET specific surface area was $20 \text{ m}^2/\text{g}$, and carbon amount was 1.5 wt.%.

A toner composite was prepared, adding 0.5% of the silica fine powder and a commercial silica powder (RX200 made by NIPPON AEROSIL CO., LTD....) a negative electrostatic charge $7 \mu\text{m}$ toner (K-30 made by Toshiba Chemical Corporation), and stirring and mixing them. When the fluidity of this toner composite was measured, the transmission ratio in a $45 \mu\text{m}$ screen was 83%, and it had the excellent fluidity.

Furthermore, as for samples, in which the toner composite (4 wt.%) and a ferrite carrier (96 wt.%, FS-02) were triboelectrified respectively for 1 hour and 120 hours, the triboelectrostatic charge of each sample was measured to calculate the ratio using a blow-off electrostatic charge measuring device (TB-220 made by Toshiba Chemical Corporation). Then, it was confirmed that the ratio of the electrostatic charge was 1.1, and there were few variations of the electrostatic charge by the difference of the friction time.

Then, when 50,000 sheets were copied using the toner composite by a commercial copying machine, there was no poor picture, such as a concentration change of the picture, a fogging, a white omission or the like, and they showed sufficient picture characteristics. Further, when the surface layer of the photo conductor after copying was observed by a microscope (VH-6000 made by Keyence Corporation), there was no damage, so that it was sufficient.

[0024]

[Example 3]

The silica powder was prepared, using 100 weights part of the silica fine powders of No.6 in Table 1, taking into the mixer, dropping 5 weights part of the hexamethyldisilazane (HMDS) while stirring under nitrogen atmosphere, stirring it at 200°C for 2 hours, and cooling. As for this silica powder, when the absolute value of the triboelectrostatic charge with the iron powder carrier was measured like Example 1, it was 47.6 $\mu\text{C}/\text{m}^2$. Further, the hydrophobic ratio by the permeability method was 98%, the BET specific surface area was 8 m^2/g , and carbon amount was 0.15 wt.%. The toner composite was prepared using this silica fine particle like Example 2. When the fluidity of this toner composite was measured, the transmission ratio in the 45 μm screen was 90%, and it had the excellent fluidity. Furthermore, as for this toner composite, when the ratio of the samples which were triboelectrified respectively for 1 hour and 120 hour, was measured like Example 2, it was confirmed that the ratio of the electrostatic charge was 1.2, and there were few variations of the electrostatic charge by the difference of the friction time. Further, when 50,000 sheets were copied using this toner composite like Example 2, there were no poor picture, such as a concentration change of the picture, the fogging, the white omission or the like, and they showed the sufficient picture characteristics. Further, the surface layer of the photo conductor after copying had no damage, so that it was sufficient.

[0025]

[Effectiveness of the Invention]

According to the production process of the present invention, the

Certificate Number

Certificate Toku 2002-3039791

silica fine particle having 0.1 to 0.7 μ m of the average particle diameter (the median diameter), 5 to 30 m²/g of the specific surface area, and the sharp particle size distribution can be obtained, and in this particle size distribution, the dispersion coefficient (z) is 40% or less. This silica fine particle has the particle shape being near the true sphere, and the particle diameter is remarkably uniform. Therefore, the triboelectrostatic charge occurs easily, and the strong triboelectrostatic charge can be obtained. Further, the silica particle has high purity, and there is almost no pore on the particle surface, so that there is remarkably little absorption of moisture. Further, the standup of the electrostatic charge is quick, and the charge can be kept for a long time. Furthermore, since the particle diameter is large, the particle is not buried in the toner by the prolonged dispersion. Therefore, this particle can be used for improving a contact point between the protection layer of the surface of the photo conductor and the paper, and it is suitable as the raw material of the developer for the electronic photograph, the surface protection layer of the photo conductor, or the electric charge transportation layer.

[Brief explanation of Drawings]

[Figure 1] A constitution diagram of a producing device carrying out a producing process of the present invention

[Figure 2] A graph showing particle size distributions of the silica fine particle of the present invention and the conventional particle

[Figure 3] A graph showing a relational expression of a specific surface area of the silica particle according to the present invention

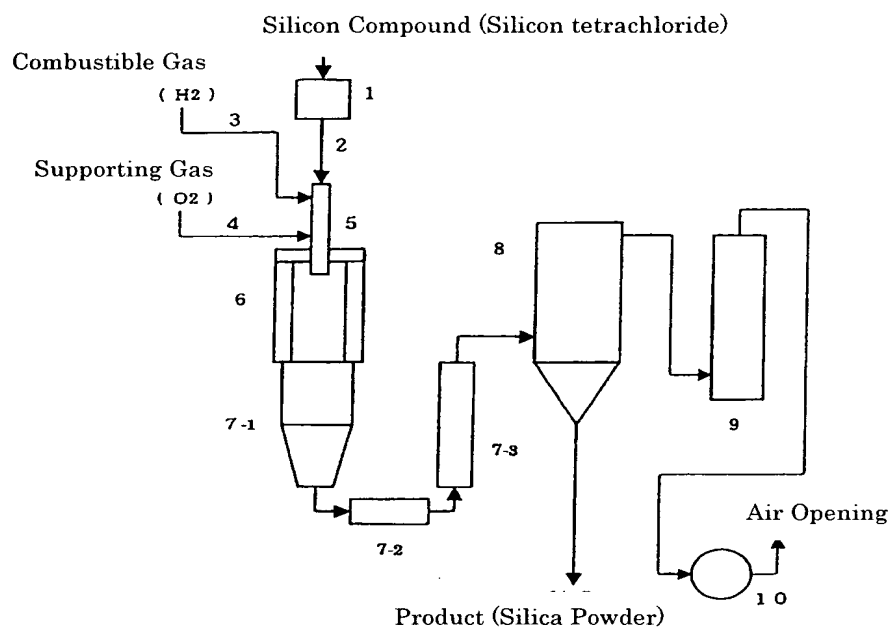
[Figure 4] A graph showing a relational expression of a median diameter of the silica particle according to the present invention

[Explanation of Codes]

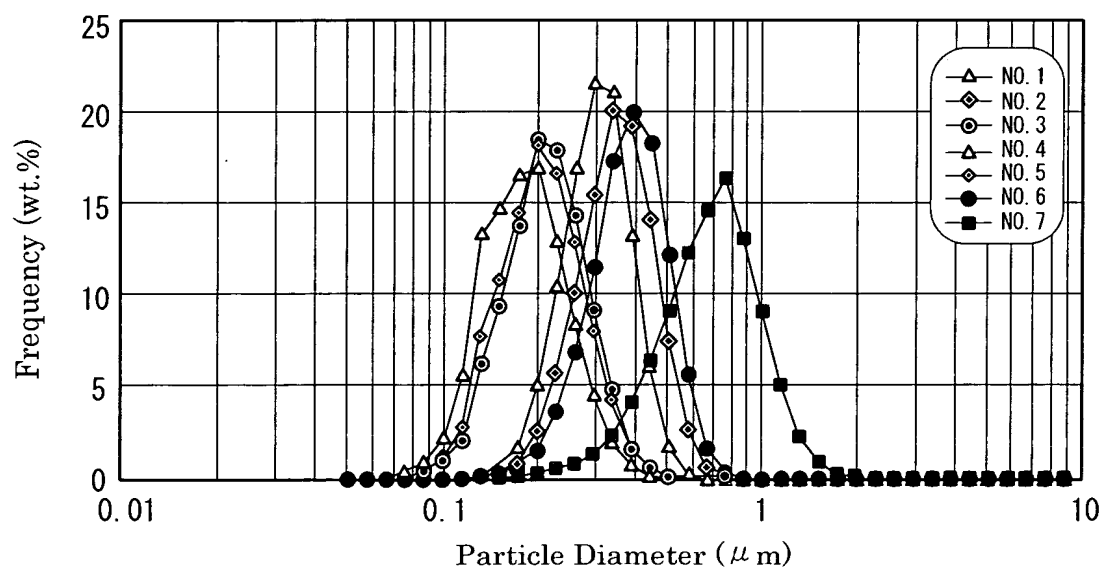
1 is an evaporator, 2 is a feed pipe of a raw material gas, 3 is a feed pipe of a combustible gas, 4 is a feed pipe of a combustion supporting gas, 5 is a combustion burner, 6 is a reaction container, 7 is a cooling pipe, 8 is a recovery device, 9 is an exhaust gas treatment device, 10 is an exhaust fan.

[Name of Document] Drawings

[Figure 1]



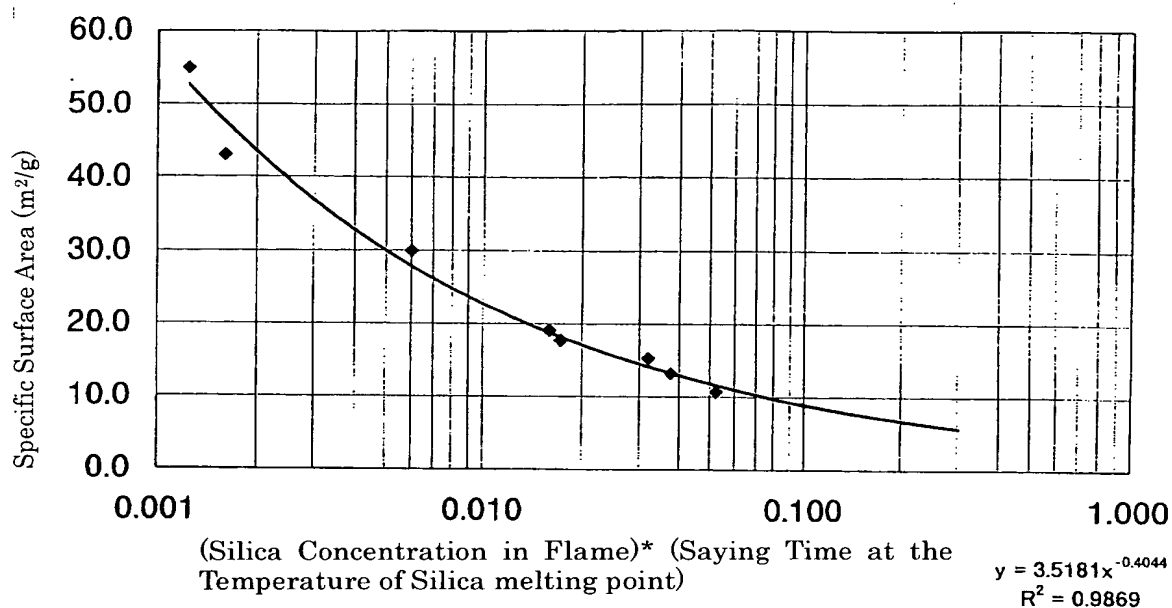
[Figure 2]



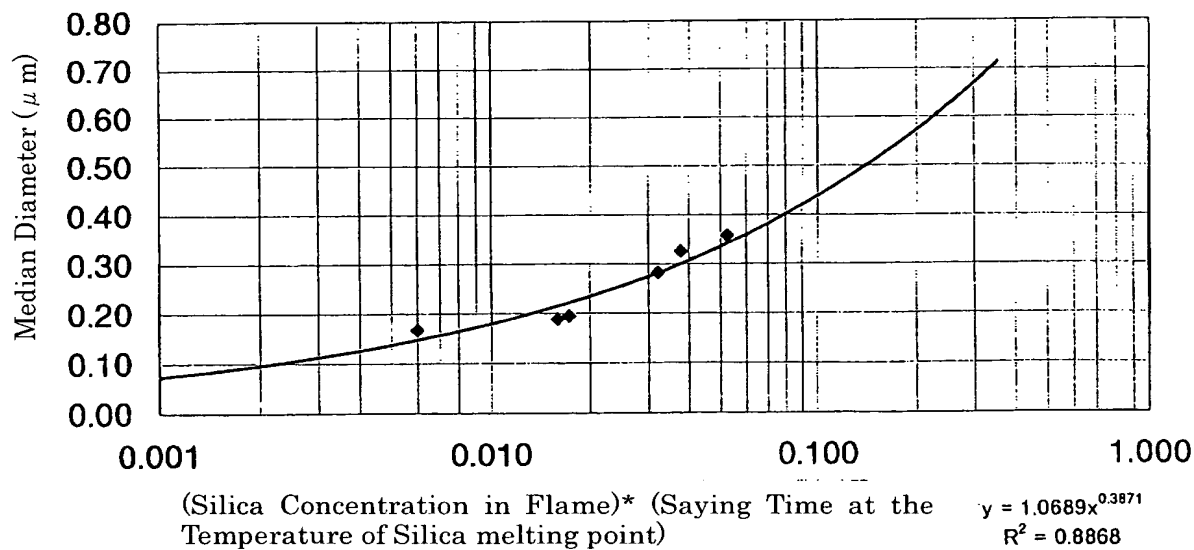
Certificate Number

Certificate Toku 2002-3039791

[Figure 3]



[Figure 4]



BEST AVAILABLE COPY

Certificate Number

Certificate Toku 2002-3039791

[Name of Document] Abstract

[Summary]

[PROBLEM TO BE SOLVED] To produce an amorphous fine silica particle having excellent flowability and stable and high triboelectrostatic charge.

[SOLUTION] In the amorphous fine silica particle produced by the flame hydrolysis of a silicon compound, an average particle diameter (median diameter) is 0.1 to 0.7 μm , a BET specific surface area is 5 to 30 m^2/g , dispersion coefficient (z) is 40 or less, and an absolute value of triboelectrostatic charge to the BET specific surface area is 20 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ or more.

[Chosen drawing] Nothing

Recognition • Additional Information

Number of Patent Application	Patent Application 2000-348537
Reception Number	50001475862
Name of Document	Patent Application
Examiner in Charge of This Application	Toukai Akemi 7069
Preparation Date	Heisei 12 year 11 month 20 day

<Reception Information • Additional Information>

[Patent Applicant]

[Identification Number] 390018740

[Residence or Address] 2-3-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

[Name or Title] NIPPON AEROSIL CO., LTD....

[Agent] Applicant

[Identification Number] 100081086

[Residence or Address] Ohie Patent Office,

Horiguchi No. 2 Bld, 7F,

2-2-6, Ningyo-cho, Nihonbashi,

Chuo-ku, Tokyo

[Name or Title] Ohie Kunihisa

[Agent] Applicant

[Identification Number] 100088719

[Residence or Address] Ohie Patent Office

Horiguchi No. 2 Bld, 7F,

2-2-6, Ningyo-cho, Nihonbashi,

Certificate Number	Certificate Toku 2002-3039791
--------------------	-------------------------------

Toku 2000-348537

Chuo-ku, Tokyo

[Name or Title]

Chiba Hiroshi

Certificate Number

Certificate Toku 2002-3039791

Applicant Record Information

Identification Number [390018740]

1. Change Date 1995 year 8 month 1 day

[Reason of Change] Change of Address

Address 2-3-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

Name NIPPON AEROSIL CO., LTD....